

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭62-292867

⑨ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)12月19日
C 09 D 3/82	PMV	7224-4J	
C 08 G 77/40	NUF	6561-4J	
C 09 D 5/00	1 0 2		
// C 08 F 299/08	MRY	7102-4J	
C 09 J 7/02	J K V	A-6770-4J	
	1 0 3		

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 コーティング剤およびその製造方法

⑯ 特 願 昭61-134993

⑰ 出 願 昭61(1986)6月12日

⑱ 発 明 者 林 信 行 太田市西新町133 東芝シリコン株式会社内

⑲ 出 願 人 東芝シリコン株式会 東京都港区六本木6丁目2番31号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 津 国 盛

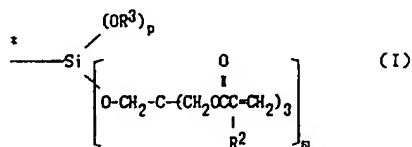
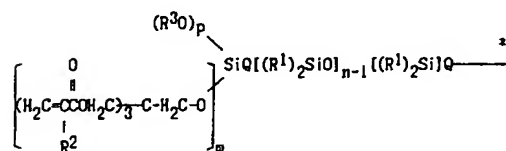
明 細 書

1. 発明の名称

コーティング剤およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

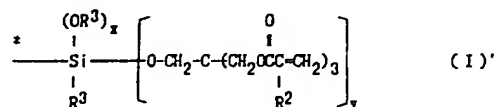
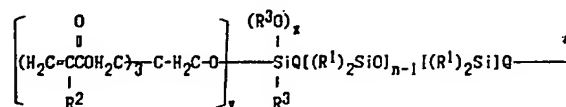
(1) 次式:



(式中、 R^1 は、互いに同一または相異なる置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を表わし;
 R^2 は、水素原子またはメチル基を表わし;
 R^3 は、互いに同一または相異なるアルキル基を表わし;
 Q はポリメチレン基または酸素原子を表わし;
 p は0、1または2を表わし;
 m は

1、2または3を表わし;
 $p+m$ は3であり;かつ、 n が4~100の数を表わす)

または、次式:



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Q および n は上記と同様であり;
 x は0または1を表わし;
 y は1または2を表わし;
 $x+y$ は2である)

で示される末端変性ポリオルガノシロキサンからなることを特徴とするコーティング剤。

(2) Q がポリメチレン基である特許請求の範囲第1項記載のコーティング剤。

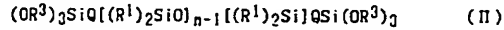
(3) ポリメチレン基がジメチレン基である特許請求の範囲第2項記載のコーティング剤。

(4) 基 R^1 の少なくとも90%以上がメチル基である特許請求の範囲第1項記載のコーティング剤。

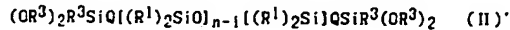
(5) m が1である特許請求の範囲第1項記載のコーティング剤。

(6) n が10～70の数である特許請求の範囲第1項記載のコーティング剤。

(7) 次式、



または



(これらの式中、 R^1 、 R^3 および Q は上記と同義であり、 n は4～100の数を表す)
で示されるポリオルガノシロキサンと、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとを反応せしめることを特徴とするコーティング剤の製造方法。

(8) Q がポリメチレン基である特許請求の範囲第7項記載のコーティング剤の製造方法。

(9) ポリメチレン基がジメチレン基である特許

請求の範囲第8項記載のコーティング剤の製造方法。

(10) 基 R^1 の少なくとも90%以上がメチル基である特許請求の範囲第7項記載のコーティング剤の製造方法。

(11) 基 OR^3 がメトキシ基またはエトキシ基である特許請求の範囲第7項記載のコーティング剤の製造方法。

(12) n が10～70の数である特許請求の範囲第7項記載のコーティング剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

本発明は、紫外線や電子線などの活性エネルギー線により、容易に硬化させることができるコーティング剤に関し、さらに詳しくは、空気中において易硬化性であり、その硬化物が粘着剤に対して優れた易剥離性を示すことから、例えば粘着テープの背面部の処理や粘着ラベルの剥離紙の表面処理用として有用なコーティング剤およびその製造方法に関する。

[発明の技術的背景とその問題点]

従来、粘着剤に対して易剥離性を示す硬化被膜を形成しうるものとして、例えば特開昭47-32072号公報には、無溶剤系のポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。しかしながら、この組成物は、熱硬化型の組成物であるために、硬化被膜を形成させるには、大量の熱エネルギーが必要となる。したがって、加熱による変形等の問題から、該組成物が適用可能な基材の種類が制限され、また、加熱による基材の変形を防止すべく低温度下で硬化させる場合には、その硬化速度が遅くなり、工業的に有利であるとはいえない。

上記のような問題点を解消するために、加熱を必要としない紫外線硬化型のポリオルガノシロキサン組成物が提案されている。例えば、特開昭50-61386号公報には、メルカプト基含有ポリオルガノシロキサン、ビニル基含有ポリオルガノシロキサンおよび感光剤からなる組成物により、基材表面を処理する方法が開示されて

いる。

しかしながら、この方法においては、該組成物を構成するメルカプト基含有ポリオルガノシロキサンに起因する悪臭が竣工時に発生するだけでなく、形成された硬化被膜が経時的に変化してしまい、その結果、該被膜上に粘着体を貼着した場合に、粘着体の剥離性が低くなるという問題点を有している。

特開昭48-16991号公報には、光官能性基として(メタ)アクリロイルオキシ基等を有するポリオルガノシロキサン、増感剤および溶剤からなる光重合性組成物が開示されている。しかしながら、この組成物は、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で硬化被膜を形成させた場合には、該被膜はタックフリーになるが、空気中で硬化被膜を形成させた場合には、該被膜の硬化が不十分となり、その結果該被膜が若干の粘着性を示すところから、タックフリーにならないという問題点がある。なお、ここでいうタックフリーとは、指で触れたときに粘着感がないことを意味

する。

また、特開昭55-104320号公報には、分子中にSi-C鍵を有するポリオルガノシロキサンとペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとを反応させることにより、粘着体に対して剥離性を示すコーティング剤として適用可能な、ポリオルガノシロキサンの製造方法が開示されている。この製造方法によって得られるポリオルガノシロキサンに増感剤を配合したものは、紫外線の照射により空気中においても硬化させることができ、粘着体に対して易剥離性の硬化被膜を得ることができる。しかしながら、前記硬化被膜は完全には硬化させることができず、未硬化の部分が残存するために、完全にタックフリーにはならない。したがって、前記ポリオルガノシロキサンは、例えば、粘着テープの背面処理等に適用するには未だ不十分である。特に、前記硬化被膜上に所定条件で粘着体を貼着して剥離し、その後再貼着して剥離する際の該粘着体の接着力(以下、この場合の接着力を「残留接着力」と

いう)は、初期の接着力に比べてかなり低下してしまう。この現象は、上記のように硬化被膜に未硬化部分が残存しているためであり、前記硬化被膜面にプラスチックフィルムを圧着して一定時間放置したのち剥離した場合、被膜面に接触していたプラスチックフィルム面の吸着性が、移行した未硬化成分のために劣化するということから確認できる。

また、上記したように特開昭55-104320号公報においては、Si-C鍵を有するポリオルガノシロキサンを製造原料として使用するが、前記Si-C鍵は、反応系中または、空気中の水分と反応して腐食性の高い塩化水素ガスを発生するという問題があり、またその反応の結果、Si-C鍵は活性の低いSi-OH基に変化してしまう。このようにして生成したSi-OH基は、続く反応工程において、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート中のC-OH基との反応性が悪く、これが目的とするペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート変性ポリ

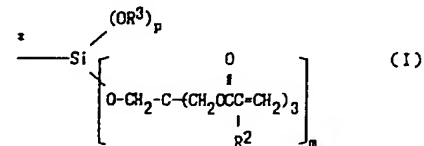
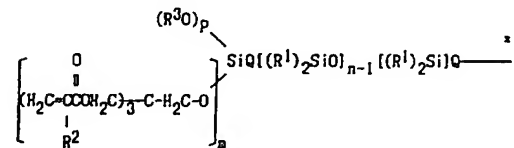
オルガノシロキサンの硬化性を部分的に低下させ、その結果未硬化部分が残存し、完全にタックフリーにならないという問題の主因になるものと考えられる。

[発明の目的]

本発明の目的は、上記の問題点を解消し、空気中においても短時間で硬化し、硬化被膜上に圧着された他物質の表面へ移行する未硬化部分がほとんどなく、残留接着力が優れているとともに、粘着体に対して優れた易剥離性を示す硬化被膜を各種基材の表面に形成させることができる。紫外線や電子線などの活性エネルギー線硬化型の末端変性ポリオルガノシロキサンからなるコーティング剤およびその製造方法の提供を目的とする。

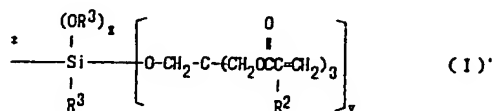
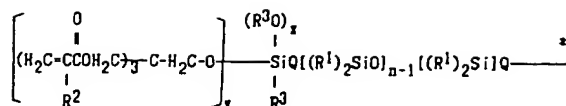
[発明の構成]

本発明は、次式：



(式中、 R^1 は互いに同一または相異なる置換もしくは非置換の1価の炭化水素基を表わし； R^2 は水素原子またはメチル基を表わし、 R^3 は互いに同一または相異なるアルキル基を表わし；Qはポリメチレン基または酸素原子を表わし；pは0、1または2を表わし；mは1、2または3を表わし；p+mが3を表わし；およびnが4~100の数を表わす)

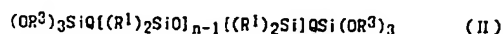
または、次式：



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Q および n は上記と同様であり； x は0または1を表わし； y は1または2を表わし；かつ、 $x+y$ は2である)

で示される末端変性ポリオルガノシロキサンからなることを特徴とするコーティング剤およびその製造方法に関する。

本発明のコーティング剤の主構成要素である式(I)または(I)'で示される末端変性ポリオルガノシロキサン(以下、「末端変性シロキサン」と略記する)は、次式、



または

次式、

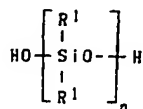


[式中、 R^3 は上記と同様であり； a は0~2の数を表わし；ならびに b は2~3の数を表わす]

で示されるアルケニルシランとを白金系触媒の存在下で付加反応させる方法である。この場合に使用するアルケニルシランのアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基等を挙げることができるが、合成の容易さからビニル基が好ましい。

Q が酸素原子である場合は、例えば米国特許第3,161,614号に記載された方法により製造することができる。

すなわち、次式、



(式中、 R^1 および n は上記と同様である)

で示される両末端に $\text{Si}-\text{OH}$ 基を含有する直鎖

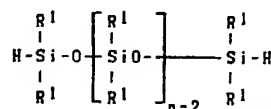


(これらの式中、 R^1 、 R^3 および Q は上記と同様であり、 n は4~100の数を表わす)

で示されるポリオルガノシロキサンと、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとを反応させることによって得ることができる。

式(II)および(II)'で示される化合物は、式中において、 Q がポリメチレン基であるか、または酸素原子であるかによってその合成方法が相異なる。

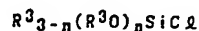
Q がポリメチレン基である場合は、例えば、米国特許第3,175,993号公報に記載された方法により製造することができる。すなわち、次式、



(式中、 R^1 および n は上記と同様である)

で示される両末端に $\text{Si}-\text{H}$ 基を有する直鎖状のポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、

状のポリオルガノハイドロキシシロキサンと、次式、



(式中、 R^3 および n は上記と同様である)

で示されるクロシランとを、シリジンのような塩化水素受容体の存在下で反応させる方法である。

式(II)および(II)'で示される化合物は、上記の方法で製造することができるが、式中、 Q がポリメチレン基であるものが、合成が容易であり、かつその分子量分布の制御が容易であることから好ましい。また、基 R^1 としては、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基；フェニル基などのアリール基；および3,3,3-トリフルオロプロピル基などの1価の置換炭化水素基などを挙げることができるが、合成の容易さからメチル基、ビニル基またはフェニル基が好ましい。これらの中でもメチル基であることが、コーティング剤の硬化被膜が、粘着体に対して優れた易剥

離性を示すことから特に好ましく、このような特性を得るためには、少なくとも90%以上がメチル基であることが好ましい。

式(II)および(II)'で示される化合物の末端を封鎖するアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などを挙げることができるが、後述するペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとの脱アルコール反応を容易にするためには、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。また、式(II)'で示される化合物の末端を封鎖するアルキル基としては、前記と同様の理由からメチル基またはエチル基が好ましい。

式(II)および(II)'で示される化合物中、 n は4~100の数を表わす。 n が4未満のものは合成が困難であり、100を超えるものは目的とする式(I)および(I)'で示される化合物の粘度が高くなりすぎるために、コーティング剤として使用する場合に、溶剤が必須となってしまう。また、さらには n が10~70のものは、コー

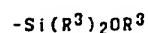
OR³基の含有量が小さくなるにつれて顕著に発現する。したがって、この場合、得られる末端変性シロキサンは、その硬化性が低下し、粘着体用の剥離紙の表面処理に使用した場合には、未硬化成分の移行が多いことから、前記粘着体の残留粘着力が低下してしまう。

末端変性シロキサンのもう一方の製造原料であるペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとしては、これら以外にも、ペンタエリスリトールジアクリレート・モノメタクリレートなどを挙げることができる。また、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートやペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレートなどが一部混在したものを使用しても差し支えない。なお本発明のコーティング剤の硬化被膜の粘着体に対する易剥離性を高める目的からは、末端変性シロキサン中に混在している未反応の前記ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等は、除去した方が好ましい。

末端変性シロキサンは、上記の式(II)およ

びコーティング剤が速硬化性を示すようになり、またその硬化被膜が粘着体に対して易剥離性を示すと同時に、粘着体に移行する未硬化成分がほとんどなく、該粘着体の残留粘着力にほとんど変化がないという点で、好ましい。

以上述べた式(II)および(II)'で示される化合物は、いずれも末端変性シロキサンの製造原料として使用することができるが、後述するペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとの脱アルコール反応を容易にするためにも式(II)で示される化合物が好ましい。なお、式(II)および(II)'で示される化合物において、両末端が次式



(式中、R³の定義は上記と同様である)

で封鎖された直鎖状のポリオルガノシロキサンを使用した場合は、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとの反応性が悪くなるという問題が生じる。この問題は、特に前記ポリオルガノシロキサンの重合度が増大し、末端のSi-

び(II)'で示される化合物の末端に存在するSi-OR³基とペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート分子中のC-OH基との間で、脱アルコール反応が行われることによって得られる。この脱アルコール反応は、両成分を有機溶媒に溶解させたのち、触媒の存在下で、100~150℃で約1~6時間加熱して行う。この反応に使用する両成分は、Si-OR³結合とC-OH基が当量比で3:1~3:1.2になるような量を使用して行うことが好ましい。この場合におけるペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートの量が少なすぎると得られる末端変性シロキサンの硬化性が劣化してしまい、あまり多すぎると粘着体に対する易剥離性が低下する。反応に際して使用可能な溶媒としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；オクタン、デカンなどの脂肪族系溶媒などを挙げることができ、また触媒としては、例えば、チタン酸イソプロピル、チタン酸ブチルなどのチタン酸エステル系触媒；チタンアセチルアセトネートなどのチタン

キレート系触媒を挙げることができる。さらに、上記反応に際しては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートの重合抑制剤として、例えば、ハイドロキノン、モノメチルハイドロキノン、2,5-ジターシャリーブチルハイドロキノンなどを挙げることができる。反応終了後、溶媒を減圧下において、室温～50℃の温度下で留去することにより、末端変性シロキサンを得ることができる。

このようにして得られる末端変性シロキサンは、そのまま本発明のコーティング剤として使用することができるが、硬化時に使用する活性エネルギー線として紫外線を使用する場合は、光重合開始剤を配合する。この場合に使用する光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノンおよびその誘導体：ベンゾイン、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン系化合物；アセトフェノン、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、 p -イソプロピル- α -ヒドロキシイソブチルフェノンなどのアセトフェノン系化合物；メチルベン

ゾイルホルメートなどを挙げることができる。また、本発明のコーティング剤には、必要に応じて、変性剤として、末端変性シロキサン化合物からなる硬化被膜中に化学的により込まれる官能基を有する化合物、例えばポリメチルハイドロジェンシロキサンを挙げることができ、さらにはレベリング剤、帯電防止剤、消泡剤、芳香族および/またはハロゲン原子を含有しない溶剤などを併用することもできる。

本発明のコーティング剤が適用可能な基材としては例えば、紙、各種プラスチックフィルム、アルミニウムなどの金属箔などを挙げることができる。基材への塗布方法としては、例えば、バーコーター、グラビアコーター、リバースコーター、ロッドコーターなどを適用することができ、塗布後の厚さは、約0.5～3 μ m程度が好ましい。

本発明のコーティング剤は、紫外線、電子線、ガンマ線などの活性エネルギー線の照射により容易に硬化させることができる。

[発明の効果]

以上に説明したとおり本発明のコーティング剤は、

(1) ① 活性エネルギー線の照射により、常温下で、かつ短時間で容易に硬化させることができることから、加熱の必要がなく、したがって、熱による基材の変形等の問題がないこと；

② メルカプト基を含有する化合物を含む紫外線硬化型のシリコン系コーティング剤のように、塗工時に悪臭が発生しないこと；

③ 空気中で硬化させた場合においても硬化性は良好で、未硬化部分がほとんど残存せず、かつこの硬化性は薄膜においても発揮される；

という優れた硬化特性を有することから、該コーティング剤の硬化被膜は、

(2) ① 圧着により他の物質の表面に移行する未硬化成分がほとんどないため、かかる圧着

を受ける他物質表面の染色性を招かず；

② また、粘着体の貼着・剥離時における残留粘着力が大きく；及び該硬化被膜は、

(3) 適度な架橋密度を有するポリオルガノシロキサン重合体であることから、粘着体に対して易剥離性を示すこと；

などの優れた特性を有している。

したがって、本発明のコーティング剤は、上記のような優れた特性を有するところから、例えば、各種粘着テープなどの背面処理や、粘着ラベルの剝離紙の粘着剤との接触面の表面処理用のコーティング剤として極めて有用である。

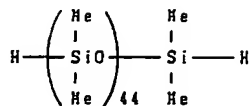
[発明の実施例]

以下において、実施例を掲げ本発明を更に詳しく説明する。なお、以下の実施例および比較例中、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」をそれぞれ表わす。また次の略号は、それぞれMe：メチル基、Et：エチル基、Vi：ビニル基、Ph：フェニル基、を表わす。

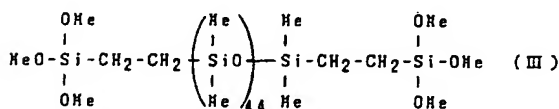
合成例

両末端 $\text{Si}-(\text{OMe})_3$ 基封鎖ポリオルガノシロキサン調製

次式：



で表わされる両末端 $\text{Si}-\text{H}$ 基封鎖ポリジメチルヒドロジェンシロキサン 331.6 部、ビニルトリメトキシシラン 29.6 部 [$\text{Si}-\text{H}$ 基/ $\text{Si}-\text{V i}$ 基 = 1/1 (モル比)]、および塩化白金酸の n -オクテアルコール錯体を白金換算で上記シロキサン化合物とシラン化合物の合計量に対して 5 ppm になる量、を三ツロフラスコに仕込み、攪拌しながら 50~60℃ で 1 時間保持することにより、次式：

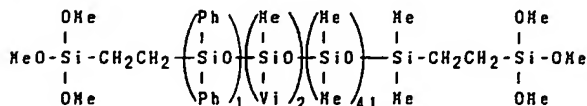


で示される両末端 $\text{Si}-(\text{OMe})_3$ 基封鎖ポ

リ 1740 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 、1640 cm^{-1} に $\text{C}=\text{C}$ 、1410 cm^{-1} に $=\text{CH}_2$ 、1260 cm^{-1} に $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 、1000~1100 cm^{-1} に $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ の各吸収があり、GPC による分子量測定および NMR による OCH_3 基の定量から、式 (III) の化合物の両末端にペンタエリスリトールトリアクリレートが $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 結合を介して各 1 分子結合した末端変性シロキサンであることがわかった。

実施例 2

実施例 1 における式 (III) の化合物の代わりに次式：



で示されるポリオルガノシロキサン 367 部を用いた他は、実施例 1 と同様にして [$\text{Si}-\text{OMe}$ 結合/ $\text{C}-\text{OH}$ 基 = 3/1 (モル比)] 末端変性シロキサンを得た。

リオルガノシロキサンを定量的に得た。

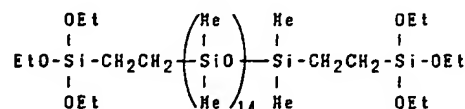
実施例 1

合成例で調製した式 (III) で示される化合物 (以下、「式 (III) の化合物」という) 361 部、ペンタエリスリトールトリアクリレート 59.6 部 [$\text{Si}-\text{OMe}$ 結合/ $\text{C}-\text{OH}$ 基 = 3/1 (モル比)]、トルエン 480 部、モノメチルヒドロキノン [式 (III) の化合物と前記アクリレートの合計量に対して 150 ppm]、およびテトラブチルチタネート [式 (III) の化合物と前記アクリレートの合計量に対して 500 ppm] を 4 ツロフラスコに仕込み、毛細管で乾燥空気を吹き込みながら攪拌し、110℃ で 4 時間還流を続け、生成したメタノールを系外へ除去した。得られた溶液を放冷したのち、15 mmHg の減圧下、室温から加温して 45℃ にいたる温度で溶剤を除去し、淡黄色透明の液体約 400 部を得た。

この液体は、粘度：470 cP (25℃)、IR スペクトルでは：2850 cm^{-1} に $\text{Si}-\text{OMe}$ 、

実施例 3

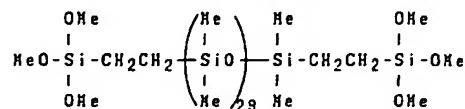
実施例 1 における式 (III) の化合物の代わりに次式：



で示されるポリオルガノシロキサン 148 部を用い、ペンタエリスリトールトリアクリレートの代わりにペンタエリスリトールトリメタクリレート 74.8 部を用いた [$\text{Si}-\text{OEt}$ 結合/ $\text{C}-\text{OH}$ 基 = 3/1.1 (モル比)] 他は実施例 1 と同様にして、末端変性シロキサンを得た。

実施例 4

実施例 1 における式 (III) の化合物の代わりに次式：

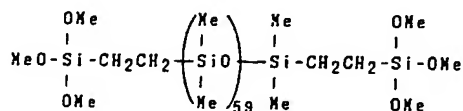


で示されるポリオルガノシロキサン 250 部を用い、ペンタエリスリトールトリアクリレート

を65.6部用い〔Si-OMe結合/C-OH基=3/1.1(モル比)〕、加熱還流時間を110℃で2時間とした他は実施例1と同様にし、末端変性シロキサンを得た。

実施例5

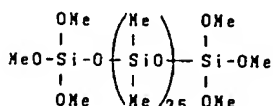
実施例1における式(Ⅲ)の化合物の代わりに次式：



で示されるポリオルガノシロキサン472部を用い、ペンタエリスリトールトリアクリレート71.5部〔Si-OMe結合/C-OH基=3/1.2(モル比)〕を用いた他は実施例1と同様にし、末端変性シロキサンを得た。

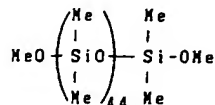
実施例6

実施例1における式(Ⅲ)の化合物の代わりに次式：



比較例2

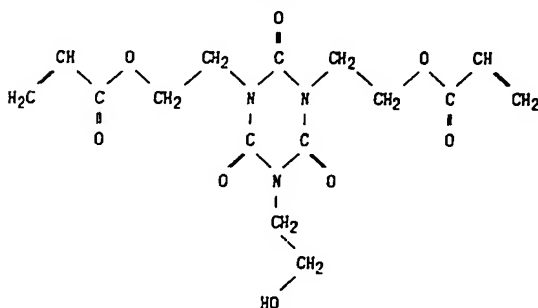
実施例1における式(Ⅲ)の化合物の代わりに次式：



で示されるポリオルガノシロキサン352部を用いた〔Si-OMe結合/C-OH基=1/1(モル比)〕他は実施例1と同様にし、変性シロキサンを得た。

比較例3

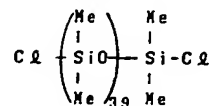
実施例1におけるペンタエリスリトールトリアクリレートの代わりに次式：



で示されるポリオルガノシロキサン282部〔Si-OMe結合/C-OH基=3/1(モル比)〕を用いた他は実施例1と同様にし、末端変性シロキサンを得た。

比較例1

トルエン149部、ジイソプロピルアミン44部を4ツロフラスコに仕込み、攪拌しながら70℃に加熱した。ここに次式：



で示されるα、ω-シクロポリジメチルシロキサン353部を滴下した。滴下終了後同じ温度で1時間攪拌を続けた。次いで銅粉末0.1部を添加し、さらにペンタエリスリトールトリアクリレート59.6部を滴下した。滴下終了後40分間攪拌を続けた。ここで生成したジイソプロピルアミンの塩酸塩をろ過して除去し、ろ液にさらに銅粉末0.1部を添加した。溶剤を減圧下に80℃で留去し変性シロキサンを得た。

で示されるイソシアヌル酸のアクリル誘導体73.8部〔Si-OMe結合/C-OH基=3/1(モル比)〕を用いた他は実施例1と同様にし、変性シロキサンを得た。

以上の実施例および比較例で得られた末端変性シロキサン等に、第1表に示すように光重合開始剤および場合により変性剤を加えて本発明のコーティング剤を製造した。このコーティング剤をポリエチレンラミネート紙(70g/m²)に厚さ1μmとなるように塗布し、80W/cm²の高圧水銀ランプで10cmの距離から1.6秒間光照射した。

こうして得られた硬化被膜について下記の各試験を行った。結果を第1表に示す。

被膜の硬化性

硬化被膜を指でこすったときに、表面に曇りを生ぜずかつ被膜が基材から脱落しないものを「合格」とし、硬化はするが基材への密着性が劣り、脱落したものを「脱落」とし、被膜の硬化性を判定した。

粘着剤の剥離力

2種類の粘着剤：BPS8170（アクリル系粘着剤）、BPS3956（ゴム系粘着剤）（いずれも東洋インキ製）をそれぞれ硬化被膜上にアプリケーターでウェット厚が90 μ mになるように塗布した。これを100℃に調節した熱風循環乾燥機中に2分間放置したのち、室温で30分間放冷した。その後、その上に上質紙を貼り合せた。このようにして得た積層体を室温中で、20g/cm²の圧力を加えて72時間圧着したのち、引っ張り速度300mm/minで上質紙を硬化被膜に対して180°方向に引き剥したときの剥離力（g/5cm）をオートグラフ（島津製作所製）で測定した。

残留接着率

アクリル系粘着テープ、#31B（日東電工製）を硬化被膜上に貼着し、60℃の温度で20g/cm²の圧力を加えて72時間圧着したのち、室温で30分間放冷した。その後、該テープを剥離したのちステンレス板上に再貼着し、次いでス

テンレス板から180°方向に引き剥した場合の剥離力を測定し、この値を残留接着力とした。ここで、硬化被膜の代わりに清浄なテフロンシートを用いた他は上記と同様に測定した値を初期接着力とし、次式によって残留接着率を求めた。この値が大きい程、硬化被膜に未硬化部分が少ないことを表わす。

$$\text{残留接着率} = \frac{\text{残留接着力}}{\text{初期接着力}} \times 100 (\%)$$

硬化被膜からの未硬化シリコーンの移行性

ポリエステルフィルム（50 μ m厚）を硬化被膜に貼り合わせ、25℃で50kg/cm²の圧力を加えて24時間圧着した。その後このポリエステルフィルムの貼り合わせ面上に、油性のマジックインキで等間隔の線を多数描いてはじきの有無を観察し、これにより移行する未硬化成分があるかどうかを観察した。判定は以下のようにして行った。なお、はじきが多い程未硬化部分がポリエステルフィルムに多く移行したことを表わす。

○：ほとんどはじきなし

△：ややはじき有り

×：はじき多し

第 1 表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
末端変性シロキサン	外 観	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明
	キサン	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明	透過 黄 色 明
キサン		粘度cP (25℃)	470	470	230	350	620	360	510	480
コーティング剤の組成 (部)	末端変性シロキサン	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	光重合開始剤 (1) *1	5	5	5	-	5	5	5	5	-
	光重合開始剤 (2) *2	-	-	-	5	-	-	-	-	5
	変 性 剤 *3	-	-	-	2	-	-	-	-	2
硬化被膜の特性	膜 の 硬 化 性		合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	脱落
	粘着剤の剥離力 (g/5cm)	BPS 8170	190	200	210	170	210	180	200	150
		BPS 3956	18	18	20	17	19	18	18	9
	残留接着率 (%)		95	94	97	99	93	98	82	76
	シリコーンの移行性		○	○	○	○	○	○	△ ~ ×	-

*1: α-ヒドロキシイソブチルフェノン

*2: メチルベンゾイルホルメート

*3: 次の式 $\text{Me}_3\text{Si}[\text{Me} \cdot \text{HSiO}]_{30}\text{SiMe}_3$ で示されるポリメチルハイドロジェンシロキサン

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.